

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-356686

(P2002-356686A)

(43)公開日 平成14年12月13日(2002.12.13)

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号 F I テーマコード^{*}(参考)
 C 1 0 L 3/06 C 0 7 B 61/00 C 4 H 0 0 6
 C 0 7 B 61/00 63/02 B
 63/02 C 0 7 C 5/00
 C 0 7 C 5/00 7/20
 7/20 9/04

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-162951(P2001-162951)

(71) 出願人 000004123

日本钢管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(22)出願日 平成13年5月30日(2001.5.30)

(72) 発明者 井田 博之

東京都千代田区丸

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 幸田 和郎

東京都千代田区丸

本鋼管株式会社内

(74)代理人 100061273

弁理士 佐々木 宗治 (外3名)

Fターム(参考) 4H006 AA02 AA04 AD40 BC10 BC11

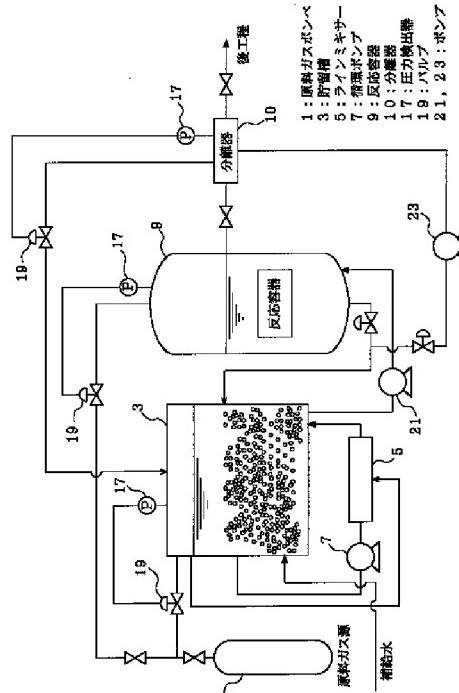
BD10 BD21 BD81 BE60

(54) 【発明の名称】 ガスハイドレート製造方法および製造装置

(57) 【要約】

【課題】 水中へのガス拡散を効果的に行うことにより効率よくガスハイドレートを製造するガスハイドレートの製造方法および装置を得る。

【解決手段】 原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造する方法において、原料水中に原料ガスを混入させて微細気泡を生成する微細気泡生成工程と、微細気泡が生成された原料水を原料水が貯留された貯留槽に供給して原料ガスの原料水への溶解を促進させる溶解促進工程と、溶解促進された原料水を所定の圧力、温度で反応させてガスハイドレートを生成するガスハイドレート生成工程とを備えた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造する方法において、原料水中に原料ガスを混入させて微細気泡を生成する微細気泡生成工程と、微細気泡が生成された原料水を原料水が貯留された貯留槽に供給して原料ガスの原料水への溶解を促進させる溶解促進工程と、溶解促進された原料水を所定の圧力、温度で反応させてガスハイドレートを生成するガスハイドレート生成工程とを備えたことを特徴とするガスハイドレート製造方法。

【請求項2】 前記貯留槽内の原料水と未溶解ガスを用いて、前記微細気泡生成工程と前記溶解促進工程とを繰り返す循環工程を備えたことを特徴とする請求項1記載のガスハイドレート製造方法。

【請求項3】 前記貯留槽の温度を、その貯留槽の圧力におけるガスハイドレート生成温度、または氷点の何れか高い温度近くまで冷却する冷却工程を備えたことを特徴とする請求項1または2記載のガスハイドレート製造方法。

【請求項4】 ガスハイドレート生成工程は、溶解促進された原料水を反応管路に流しながら冷却することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のガスハイドレート製造方法。

【請求項5】 原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造する装置において、原料水と原料ガスとをライン途中において混合して原料ガスの微細気泡を生成するラインミキサーと、微細気泡が生成された原料水を貯留する貯留槽と、貯留槽にて溶解促進された原料水を所定の圧力、温度で反応させてガスハイドレートを生成するガスハイドレート生成装置とを備えたことを特徴とするガスハイドレート製造装置。

【請求項6】 前記貯留槽内の原料水と未溶解ガスを前記ラインミキサーに供給する循環経路を備えたことを特徴とする請求項5記載のガスハイドレート製造装置。

【請求項7】 前記貯留槽の温度を、その貯留槽の圧力におけるガスハイドレート生成温度、または氷点の何れか高い温度近くまで冷却する冷却手段を備えたことを特徴とする請求項5または6記載のガスハイドレート製造装置。

【請求項8】 ガスハイドレート生成装置は、溶解促進された原料水を流しながら冷却する反応管路からなることを特徴とする請求項5～6のいずれかに記載のガスハイドレート製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば天然ガスなどの原料ガスと水とを反応させてガスハイドレートを製造するガスハイドレートの製造方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】ガスハイドレートは、水分子が構成する

籠状構造の内部に天然ガス、二酸化炭素などの気体分子を高濃度に包蔵する氷状の物質である。ガスハイドレートは、単位体積当たり多量の気体を包蔵でき、しかも、液化天然ガスに比較して、大気圧下比較的の高温にて貯蔵・輸送できることから、天然ガス等の輸送、貯蔵への応用が注目されている。このため、従来は天然に存在するガスハイドレートの利用に関する検討が中心であったが、近年この性質に着目してこれを工業的に製造する試みが行われている。

10 【0003】従来行われていたガスハイドレート製造工程を概説すると、天然ガス等の原料ガスと水を、平衡曲線で示されるハイドレート生成範囲に気体と水の温度、圧力を保持し、両者を接触、溶解させることでガスハイドレートを生成する。生成されたいわゆるシャーベット状のガスハイドレートは、未反応のガスおよび原料水から分離脱水され、さらに凍結、成型等の各処理が行われ、貯蔵設備に貯蔵される。そして、必要に応じて貯蔵設備から搬出して輸送される。

【0004】ところで、ガスハイドレートの製造工程において、ガスハイドレートの生成速度を規律する重要なファクタとして、ガスの水への拡散溶解速度が挙げられる。

【0005】ガスの水への溶解速度を高めてガスハイドレートを効率よく製造する技術として、例えば図5に示す特開2001-10985号公報に開示された天然ガスハイドレートの製造装置および製造方法の発明がある。同公報の発明は、耐圧容器51と、耐圧容器51内をガススペース56と気液接触スペース52に区画する多孔質板55と、気液接触スペース52内に2段以上に配置されたコイル蒸発器53と、これに冷媒を供給する冷凍機58と、気液接触スペース52の出口にバッファータンク59を介して連結されたガスハイドレートの貯蔵タンク62と、その底部の水を気液接触スペース52内の底部に供給する原料水供給配管61と、ガススペース56に天然ガスを供給する原料ガス供給配管57とを有するガスハイドレート製造ユニットA、B、Dを天然ガスの成分ガスに応じて複数個連結し、各貯蔵タンク62の上部空間部にガス抜き出し管70を接続し、これを後流の再生ガス混合器66に連結したものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来技術には以下のようないくつかの問題点がある。上記の従来技術においては、水中へのガス拡散溶解を促進するために、多孔質板55によってガスの微細気泡を発生させることにより、水とガスとの接触面積を大きくするという方法を採用している。しかしながら、このような多孔質板55を介して気泡を導入する方法では、発生できる気泡径はさほど小さくなく、気液界面面積拡大によるガス溶解促進効果はあまり期待できない。一方、一定以上の面積を有する多孔質板55を設置するためのスペースが

必要であり、また、耐圧容器51内で気液を接触させるための気液接触スペース52も一定以上確保することが必要となることから、耐圧容器51の容積を大きくする必要があり、設備が大きくなるという問題がある。さらに、多孔質板55にハイドレートが付着、成長し、最悪の場合には孔が閉塞される虞がある。

【0007】本発明はかかる課題を解決するためになされたものであり、水中へのガス拡散を効果的に行うことにより効率よくガスハイドレートを製造するガスハイドレートの製造方法および装置を得ることを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係るガスハイドレートの製造方法は、原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造するものにおいて、原料水中に原料ガスを混入させて微細気泡を生成する微細気泡生成工程と、微細気泡が生成された原料水を原料水が貯留された貯留槽に供給して原料ガスの原料水への溶解を促進させる溶解促進工程と、溶解促進された原料水を所定の圧力、温度で反応させてガスハイドレートを生成するガスハイドレート生成工程とを備えたものである。

【0009】また、貯留槽内の原料水と未溶解ガスを用いて、微細気泡生成工程と前記溶解促進工程とを繰り返す循環工程を備えたものである。

【0010】また、貯留槽の温度を、その貯留槽の圧力におけるガスハイドレート生成温度、または氷点の何れか高い温度近くまで冷却する冷却工程を備えたものである。

【0011】また、ガスハイドレート生成工程は、溶解促進された原料水を反応管路に流しながら冷却することを特徴とするものである。

【0012】また、本発明に係るガスハイドレート製造装置は、原料水と原料ガスとを反応させてガスハイドレートを製造するものにおいて、原料水と原料ガスとをライン途中において混合して原料ガスの微細気泡を生成するラインミキサーと、微細気泡が生成された原料水を貯留する貯留槽と、貯留槽にて溶解促進された原料水を所定の圧力、温度で反応させてガスハイドレートを生成するガスハイドレート生成装置とを備えたものである。

【0013】また、貯留槽内の原料水と未溶解ガスを前記ラインミキサーに供給する循環経路を備えたものである。

【0014】また、貯留槽の温度を、その貯留槽の圧力におけるガスハイドレート生成温度、または氷点の何れか高い温度近くまで冷却する冷却手段を備えたものである。

【0015】また、ガスハイドレート生成装置は、溶解促進された原料水を流しながら冷却する反応管路からなることを特徴とするものである。

【0016】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 図4は本発明の一実施の形態のガスハイドレート製造工程の概要の説明図であり、原料ガスとして天然ガスを用いたものを示している。まず、図4に基づいてガスハイドレート製造工程の概要を説明する。天然ガスは、1～10°Cに冷却され重質成分がコンデンセートとして分離される(S1)。一方、水も1～10°Cに冷却され(S2)、この冷却水と天然ガスが1～10°C、50気圧の状態で反応してガスハイドレートが生成される(S3)。生成されたスラリー状のガスハイドレートは分離脱水処理され高濃度スラリーまたは固体にされ(S4)、ここで分離された水及び未反応ガスは再び反応工程(S3)に戻される。

【0017】分離脱水処理されたガスハイドレートは-15°C程度の温度で凍結処理される(S5)。この凍結処理はS4で分離脱水処理されたガスハイドレートの表面に付着した水分を凍結させて氷の殻を作ることにより、ガスハイドレートの安定化を図るためである。凍結処理の後、50気圧から大気圧に減圧する減圧処理を行う(S6)。その後、凍結処理されたガスハイドレートをペレット状に成形処理し(S7)、サイロ等の貯蔵設備で貯蔵され(S8)、要求に応じてベルトコンベア等の積み出し設備で積み出し処理され(S9)、輸送船等の輸送装置で長距離輸送に供される(S10)。以上がガスハイドレート製造工程の概要であるが、本実施の形態は上記の工程の中で水と天然ガスからスラリー状のガスハイドレートを生成する工程(S3)において工夫をしたものである。以下、この点について詳細に説明する。

【0018】図1は本発明の一実施の形態の主要な構成機器を示した系統図である。まず、図1に基づいて本実施の形態の構成機器について説明する。本実施の形態のガスハイドレート製造装置は、天然ガス等の原料ガスを所定圧力で貯留する原料ガス源1、原料水を貯留すると共に原料ガスの原料水への溶解を促進させる機能を有する貯留槽3、貯留槽3の原料水を後述のラインミキサー14に供給して原料水の循環を行う循環ポンプ7、循環ポンプ7から供給される原料水と貯留槽3内の未溶解ガスとを混合して原料ガスの微細気泡を生成するラインミキサー5、貯留槽3で溶解促進された原料水を所定の圧力、温度で反応させてガスハイドレートを生成する反応容器9、反応容器9で生成されたガスハイドレート、未反応ガス、原料水とを分離する分離器10とを備えている。そして、各構成機器は図中矢印を付した実線で示した配管によって連結され、要所には圧力検出器17が設置され、この圧力検出器17の信号によって配管ラインに設置された各バルブ19が制御され、当該配管ラインの圧力、流量が調整されるように構成されている。

【0019】上記の各構成機器のうち主要なもの構成をさらに詳細に説明する。本実施の形態のラインミキサー14は、図2(西華産業株式会社「OHRラインミキサ

ー」カタログ第7頁より引用)に示すように、入り口側が大径で出口側が小径になった2段状の筒状体11となり、この筒状体11の大径部11a中にガイドベーンと呼ばれる翼体13を有し、その先の小径部11b内に筒の内周面から中央に延びる複数のキノコ状の衝突体15を有している。このようなラインミキサー5においては、循環ポンプ7によってラインミキサー5に供給された原料水が翼体13によって旋回流となり、猛烈な遠心力によって外側へ押しやられ、それがキノコ状の衝突体15によってさらに強烈に攪拌され、その中に原料ガスが巻き込まれて超微細な気泡群に碎かれ、原料水と原料ガスとが混合される。これによって、原料ガスと原料水との接触面積が大きくなり原料ガスは原料水に効率よく溶け込む。

【0020】貯留槽3は上部に未溶解ガスの取り出し口を有し、下部にラインミキサー5から吐出された原料ガスの微細気泡を含んだ原料水の取り入れ口を有している。そして、貯留槽3は、貯留槽3の圧力におけるガスハイドレート生成温度、または氷点の何れか高い温度近くまで冷却する冷却手段を備えている。この冷却手段の例としては、貯留槽3の周囲を冷却する態様のものであってもよいし、原料水の循環経路を冷却する態様のものであってもよい。循環経路を冷却する態様のものは、循環経路を構成する管路を冷却すればよいので装置の単純化が図れる。

【0021】分離器10は、ガスハイドレート、未反応ガス、原料水とを分離するものであるが、分離器10の例としては、デカンター、サイクロン、遠心分離器10、ベルトプレス、スクリュー濃縮・脱水機、回転ドライヤー等が考えられる。

【0022】次に、以上のように構成された本実施の形態の装置によってガスハイドレートを製造する製造工程の説明をする。原料水が貯留された貯留槽3に原料ガスを供給する。すると、原料ガスの一部は原料水に溶け、それ以外の未溶解の原料ガスはラインミキサー5に供給される。また、循環ポンプ7を稼働して貯留槽3内の原料水をラインミキサー5に供給する。ラインミキサー5に供給された原料ガスと原料水とは、前述したメカニズムによって猛烈な勢いで混合される。このとき、原料ガスは微細気泡となって原料水の中に混じり込み、この工程でも原料ガスの溶解がかなり促進される。ラインミキサー5によって微細気泡が生成された原料水は、貯留槽3の下部から貯留槽3に戻され、貯留槽3内で一時的に滞留して原料ガスの原料水への溶解が促進される。

【0023】貯留槽3の下部から原料ガスが溶け込んだ原料水がポンプ21によって所定の圧力に昇圧されて反応容器9に送られ、所定の温度に冷却されてガスハイドレートが生成される。そして、ここで生成されたガスハイドレートは分離器10に送られ、ガスハイドレート、未反応ガス、原料水に分離される。分離された原料水

は、反応容器9内の未反応の原料水と共にポンプ23によって再び貯留槽3に戻される。なお、ガスハイドレート生成に供されなかった原料水を戻すとしても、一定量の原料水は消費されるので、これを補うために図1に示す補給水ラインから貯留槽3に原料水が補給される。分離器10で分離された未反応の原料ガスも、原料水の場合と同様に、反応容器9内の未反応の原料ガスと共に再び貯留槽3に戻される。一方、生成されたガスハイドレートは分離器10から取り出され、後処理工程(図4におけるS5以降の工程)に送られる。

【0024】以上のように、本実施の形態によれば、原料ガスの原料水への溶解を、筒体11からなるラインミキサー5で連続的に行うと共に、貯留槽3で一時的に滞留させて原料ガスの原料水への溶解促進を図ったので、原料ガスが原料水に効率よく溶け込み、ガスハイドレートの生成効率を高めることができる。

【0025】また、貯留槽3あるいは原料水の循環経路で反応温度近くまで冷却しているので、反応容器9での冷却を簡略化でき、装置の単純化、コンパクト化が可能になる。

【0026】実施の形態2、図3は本発明の他の実施の形態の説明図であり、実施の形態1を示した図1と同一部分には同一の符号を付してある。本実施の形態においては、実施の形態1の反応容器9に代えて反応管路25を用いたものである。反応管路25は単数または複数の屈曲した管からなり、この管の周面をチラー27で冷却するようになっている。このように、反応管路25を用いたことで、管周囲からの冷却を効率よく行えるようになったので、従来例のように冷却コイル等によって原料ガス・原料水を直接冷却する必要がなくなり、装置の構成が単純かつコンパクト化できる。しかも、抜熱効率がよいので、反応速度が速く、ガスハイドレートの生成効率を高めることができる。

【0027】なお、このような反応管路25を用いることができるのは、原料ガスと原料水の混合・溶解を予めラインミキサー5及び貯留槽3で行い、反応管路25では冷却を中心に装置構成を考えることができるからである。すなわち、従来例では原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却を槽状の耐圧容器内で行っていたため、混合・溶解には一定の広がりをもった空間が必要となり、冷却を反応槽の周囲からのみ行うことはできなかったのに対して、本実施の形態においては、原料ガスと原料水の混合・溶解と反応冷却とを分離したので、反応工程では冷却を中心に考えることができ、上記の例のように単純な構成での冷却が可能となるのである。

【0028】また、本実施の形態では、原料水と原料ガスの反応を管路を移動させながら行うようにしたので、このガスハイドレート生成工程では、すべてのもの(生成されたガスハイドレート、未反応ガス、原料水)が一旦分離器10まで送られることになり、従来例のように

生成されたガスハイドレートのみを取り出す仕組みが不要であり、装置の構成が単純化できる。ただ、実施の形態1のように未反応ガスが反応容器9で戻されることなく分離器10まで送られるので、未反応ガスが原料水戻しラインに流入する危険性が高いので、これを回避するために、分離器10内の水位～レベル計29で検知してバルブ31を調整することにより、分離器10内の水位が一定レベル以上になるように制御して、原料水に封水効果をもたせている。

【0029】なお、上記の説明においては各工程における温度、圧力について特に明示しないが、一例としては図4で示したものを持げることができる。ただ、各工程における温度、圧力は種々の条件によって最適値が選択される。また、上記の実施の形態においては、原料ガスとしてメタンガスを主成分とする天然ガスについて説明したが、その他の例として、エタン、プロパン、ブタン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等がある。

【0030】さらに、ラインミキサー5の他の例としては、筒状体の途中を細くして負圧を発生させることにより、原料ガスを吸引して混合するいわゆるベンチュリ管方式のものであってもよいし、またあるいは円錐または円錐台状の容器内の旋回流を利用して気液混合するようなもの、例えば特開2000-447号公報に開示された旋回式微細気泡発生装置のようなものでもよい。要するに、本明細書におけるラインミキサー5とは、ライン上にあって気液を混合して原料ガスの微細気泡を発生できるものを広く含む。また、上記の実施の形態においては反応管路25の例として、単数または複数の屈曲管を示したが、分岐した複数本の直管で構成してもよい。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明において

は、原料水中に原料ガスを混入させて微細気泡を生成する微細気泡生成工程と、微細気泡が生成された原料水を原料水が貯留された貯留槽に供給して原料ガスの原料水への溶解を促進させる溶解促進工程と、溶解促進された原料水を所定の圧力、温度で反応させてガスハイドレートを生成するガスハイドレート生成工程とを備えたことにより、水中へのガス拡散溶解を効率的に行うことができ、効率よくガスハイドレートを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】 本発明の一実施の形態の主要な構成機器を示した系統図である。

【図2】 本発明の一実施の形態のラインミキサー5の説明図である。

【図3】 本発明の他の実施の形態の他の様の主要な構成機器を示した系統図である。

【図4】 本発明のガスハイドレート製造工程の説明図である。

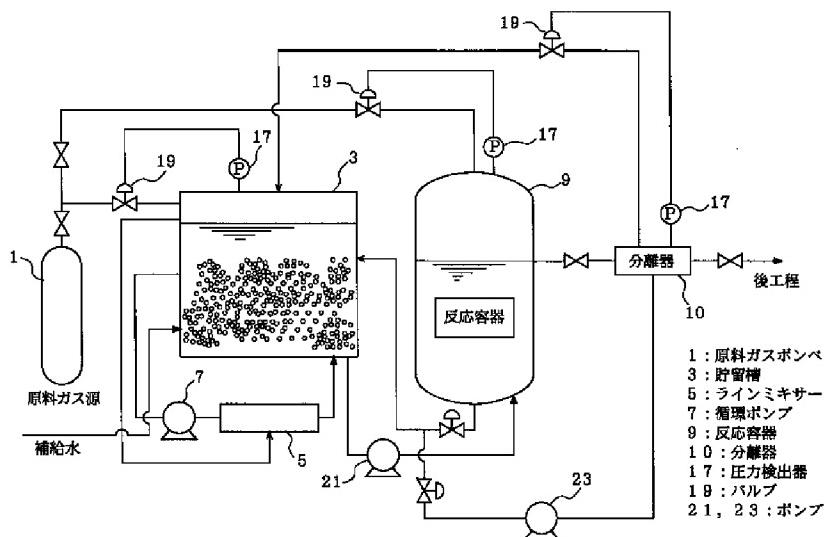
【図5】 従来技術の説明図である。

【符号の説明】

- 20 1 原料ガス源
3 貯留槽
5 ラインミキサー
7 循環ポンプ
9 反応容器
10 分離器
17 圧力検出器
19 バルブ
21, 23 ポンプ
25 反応管路

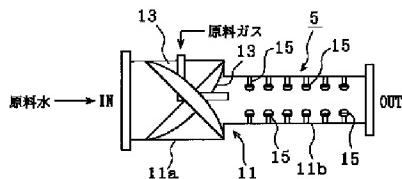
30 27 チラー

【図1】

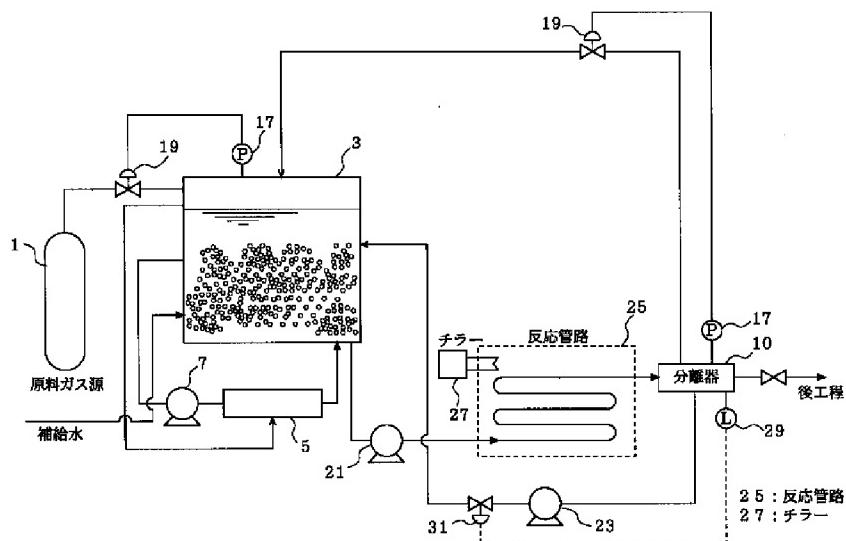


- 1 : 原料ガスボンベ
3 : 貯留槽
5 : ラインミキサー
7 : 循環ポンプ
9 : 反応容器
10 : 分離器
17 : 圧力検出器
19 : バルブ
21, 23 : ポンプ

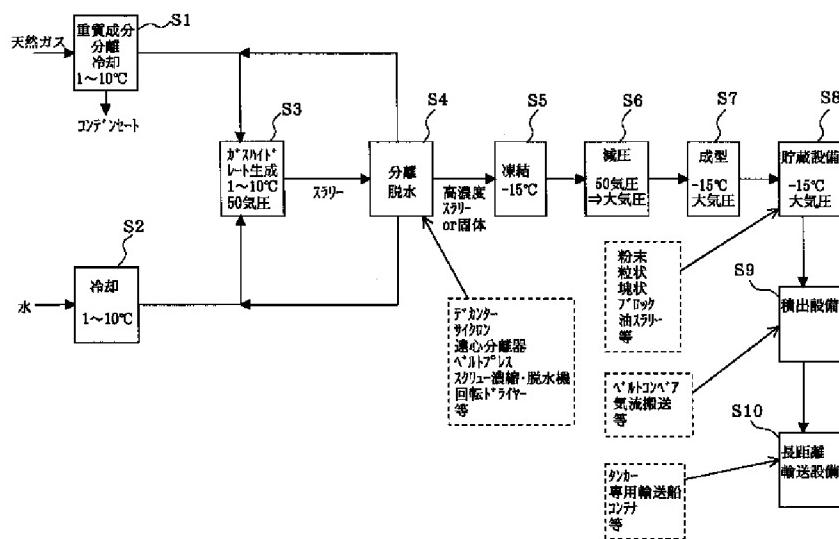
【図2】



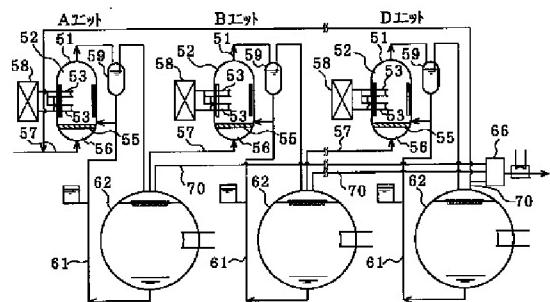
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.7

C 0 7 C 9/04

識別記号

F I
C 1 O L 3/00

テマコト(参考)

A